

2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/003948 A1

(51) 国際特許分類7: H01G 9/04, 9/052

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006343

(22) 国際出願日: 2003年5月21日 (21.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-188529 2002年6月27日 (27.06.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP). 株式会社高純度物質研究所 (PURE MATERIAL LABORATORY LTD.) [JP/JP]; 〒189-0003 東京都東村山市久米川町5-30-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 末永 洋 (SUE-NAGA, Wataru) [JP/JP]; 〒362-0045 埼玉県上尾市向

山 3-4 1-2 Saitama (JP). 森山 稔 (MORIYAMA, Minoru) [JP/JP]; 〒189-0003 東京都東村山市久米川町5-30-1 株式会社高純度物質研究所内 Tokyo (JP). 宮本 昭子 (MIYAMOTO, Akiko) [JP/JP]; 〒189-0003 東京都東村山市久米川町5-30-1 株式会社高純度物質研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, IL, KR, US.

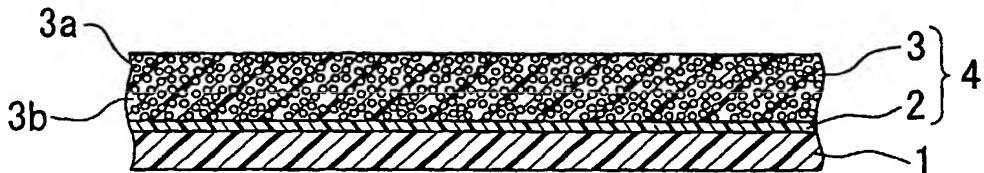
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: FORMED PRODUCT FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR ANODE ELEMENT, FORMED PRODUCT WITH SUBSTRATE, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROLYTIC CAPACITOR ANODE ELEMENT

(54) 発明の名称: 電解コンデンサ陽極素子用成形体、基体付き成形体、その製造方法及び電解コンデンサ陽極素子の製造方法



WO 2004/003948 A1

(57) Abstract: A formed product with a substrate which comprises a substrate in a sheet form and, provided peelably thereon, a formed product having a protective layer and a porous material forming layer, wherein the protective layer contains a resin as a primary component and the porous material forming layer contains a valve action metal powder and a binder resin and a method for preparing the formed product. The formed product has good processability, and can provide a capacitor element having good electric characteristics and is suitably used for a porous anode element of an electrolytic capacitor having good processability.

(57) 要約: 加工性の良好な成形体およびその製造方法を提供する。さらには、特に電気特性が良好なコンデンサ素子が得られ、かつ加工性の良好な電解コンデンサの多孔質性陽極素子に用いられる成形体を提供する。基体付き成形体は、シート状基体と、該シート状基体の上に剥離可能に設けられた成形体とを有し、該成形体は保護層と多孔質体形成層とを有し、前記保護層は樹脂を主成分として含有し、前記多孔質体形成層は弁作用金属粉末とバインダー樹脂とを含有する。

## 明細書

## 電解コンデンサ陽極素子用成形体、基体付き成形体、その製造方法及び電解コンデンサ陽極素子の製造方法

5

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## 技術分野

本発明は、タンタル等の弁作用金属とバインダー樹脂を用いた成形体を有する基体付き成形体、およびその製造方法に関し、中でも基体付き焼結用成形体およびその製造方法に関し、特には、電解コンデンサ陽極素子用の多孔質焼結体を形成するための焼結用成形体を有する基体付き焼結用成形体およびその製造方法に関する。

## 背景技術

タンタル、ニオブ等の弁作用金属からなる多孔質体は、陽極酸化により多孔質体表面に制御可能な膜厚の酸化物からなる誘電体を形成することができ、その多孔質体の広い表面積を利用して電解コンデンサ用の陽極素子として広く使用されている。特にタンタルは耐熱性、耐食性が高く、焼結体としてフィラメント材料や化学装置の部品、人工骨などにも用いられているが、電解コンデンサ用途としての利用が圧倒的に多い。

近年、表面実装デバイスの小型化技術が飛躍的に進歩し、携帯電話、パソコン、デジタルカメラなど、電子機器における部品基板への実装技術が高密度化している。こうした中、電子部品であるコンデンサ素子においても、その小型化、薄型化、大容量化の要求に対して、種々研究がなされている。

現在一般に使用されているコンデンサ素子においては、特に例えばタンタル電解コンデンサは小型大容量化が可能である特長を有しており、より一層の小型化、薄型化を目指して盛んに研究がなされている。

タンタル金属と同じような特長を有する材料としては、いわゆる弁作用金属として、アルミニウム、ニオブ、チタン等の金属類の材料があげられるが、耐熱性

、誘電体被膜形成性の点において、タンタル金属は高い需要を得ている。

前記の弁作用金属粉末、例えばタンタルを用いた電解コンデンサの製造方法としては、通常、陽極金属粉としてタンタルを使用し、バインダーとしての役割を担う樹脂とタンタル金属粉末とを金型に投入し、これらを加圧加工してチップ化した陽極素子用成形体を作製する。

5 このように作製された陽極素子用成形体には、陽極端子となる部品（通常はタンタルリード線）を設ける。このリード線は通常、金型内に植立されてタンタル金属粉末を加圧成形することにより固定される。

上記工程により得られた素子は、真空中において高温加熱処理することにより

10 素子中の不要な樹脂を蒸発除去する工程を経る。

この工程により、タンタル金属粉末間に存在していた樹脂が蒸発除去され、かつ、タンタル金属粉末同士の接触点における溶着により、多孔質体の形態をなすタンタル電解コンデンサ用陽極素子が得られる。

15 このようにして得られたタンタル電解コンデンサ用陽極素子を電解液槽に入れ、所定の直流電圧を加えて化成処理を行ってタンタル金属粉末表面に酸化タンタルからなる誘電体被膜を形成させた後、該被膜の上に二酸化マンガン又は、機能性高分子の固体電解質被膜を形成させる。

この後、さらにカーボン、銀ペースト陰極層処理を施して樹脂外装して、最終的なタンタル電解コンデンサを得る。

20 ところで、近年、電解コンデンサにおける小型化、薄型化の要求に対し、コンデンサの寸法をより一層小型化、薄型化するための研究が進められている。このように薄型化をすることによって、例えば基板に埋め込んだり積層化したりすることにより、低い等価直列抵抗（E S R）も実現でき、高周波特性も向上させることができる。しかし従来の金型を用いた方法では、0.5 mm以下の薄型の電解コンデンサ用陽極素子を効率よく作製することは困難であり、また厚さ1 mm程度のものでも大型のものは作製することが困難であった。

薄型化の方法として、特開昭56-83022号公報には、弁作用金属の粉末と可塑性樹脂からなるバインダーと有機溶剤とを混合してペーストを作製し、該ペーストからシート（薄膜状成形体）を形成し、このシートにリード線を接合し、

脱バインダ処理をした後、焼結する電解コンデンサ用陽極素子の製造方法が開示されている。

しかしながら、上述の様に、弁作用金属粉末と、バインダー樹脂と有機溶剤とを混合したペーストからシートを形成する場合には、以下の様な問題があった。

5 特に焼結体用成形体を焼結して電解コンデンサ用陽極素子を形成するときは、残留炭素量が低く、漏れ電流の小さい良好なコンデンサ特性を確保するため、バインダー樹脂はできるだけ少ない方が好ましいが、バインダー樹脂の配合量を少なくするとシート（成形体）の強度が低下し、ハンドリングしにくくなる。例えば加工処理の途中で、成形体の支持体からの剥離時や、支持体を剥離した後の成形体の一部がまれに崩壊したりすることにより、製品歩留まりが低下する場合があった。

すなわち、弁作用金属粉末の配合量を多くすると、バインダー樹脂による結着効果が低減して、特に薄型化したときに成形体が壊れやすくなるため、一定比率以上のバインダー樹脂の配合が必須である。

15 一方、強度を確保するために充分なバインダー樹脂を配合すると、上述の様に残留炭素量が多くなるため、コンデンサ素子の電気特性が低下する等の問題があった。

### 発明の開示

20 本発明は前記事情に鑑てなされたもので、加工性の良好な成形体を有する基体付き成形体およびその製造方法、特に基体付き焼結用成形体およびその製造方法を提供することを目的とする。さらには、特に電気特性が良好なコンデンサ素子が得られ、かつ加工性の良好な電解コンデンサの多孔質性陽極に用いられる焼結用成形体を有する基体付き焼結用成形体を提供することを目的とする。

25 前記課題を解決するために、本発明の基体付き成形体は、シート状基体と、該シート状基体の上に剥離可能に設けられた成形体とを有する基体付き成形体であって、該成形体は保護層と多孔質体形成層とを有し、前記保護層は樹脂を主成分として含有し、前記多孔質体形成層は弁作用金属粉末とバインダー樹脂とを含有することを特徴とする。

また本発明の基体付き成形体の製造方法は、シート状基体の上に、樹脂を主成分とする保護層を形成する工程と、該保護層の上に弁作用金属粉末とバインダー樹脂を含有する多孔質体形成層を形成する工程とを含み、

前記基体と前記保護層との接着強度よりも、前記保護層と前記多孔質体形成層 5 との接着強度を大きくすることを特徴とする。

さらにまた本発明のもう一方の基体付き焼結用成形体の製造方法は、シート状基体の上に、弁作用金属粉末とバインダー樹脂と溶剤を含有する多孔質体形成用塗料を塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜中において、弁作用金属粉末を沈降させることにより、前記塗膜の表層に樹脂を主成分とする保護層を形成する 10 工程とを含むことを特徴とする。

また、本発明は、弁作用金属粉末とバインダー樹脂を含有する弁作用金属層を備えた電解コンデンサ陽極素子用成形体であって、当該成形体の少なくとも片面の表層に、前記弁作用金属層を保護するための、樹脂を主成分とする領域を有する電解コンデンサ陽極素子用成形体を提供する。

15 本発明の成形体は、前記弁作用金属粉末とバインダー樹脂を含有する多孔質体形成層を保護するための、樹脂を主成分とする層状の領域（保護層）を有するため、当該領域が補強の役割を果たし、成形体が崩壊等するのを防止することができる。

また、前記多孔質体形成層を保護するための、樹脂を主成分とする層状の領域 20 （保護層）は、成形体のごく一部の表層領域に配置すればよいので、焼結体の残留炭素を低減することができ、該焼結体を電解コンデンサ用の多孔質性陽極として用いたときに、電解コンデンサ陽極素子の良好な電気特性を確保することができる。

## 25 図面の簡単な説明

図1は本発明の基体付き成形体の製造方法の一例を示したもので、基体の上に、保護層、多孔質体形成層を設けた状態を示した断面図である。

図2は、図1に示した基体付き成形体において、基体と保護層（樹脂を主成分とする層状の領域）との界面で引き剥がしたときの状態を示した断面図である。

図3は、本発明の基体付き成形体において、保護層と多孔質体形成層とが相溶性のある樹脂を含む例において、これらが一体化している状態を示した断面図である。

図4は、保護層が多孔質体形成層の基体と反対側の面に形成された例を示した5 基体付き成形体の断面図である。

図5は、本発明に係る電解コンデンサ陽極素子の製造方法の一例を説明するための図であり、扁平リード線を2枚のシート間に挟んで得られる成形体素子の斜視図である。

図6は、電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子を焼結して得られる電解コン10 デンサ陽極素子の斜視図である。

図7は、本発明に係る電解コンデンサ陽極素子を用いて得られた電解コンデンサを例示する概略図である。

図8は、実施例1の基体付き成形体の断面のSEMイメージである。

図9A、図9Bは、それぞれ、図8に示した断面の炭素原子とタンタル原子と15 のマッピングデータの図である。

図10は、実施例2の基体付き成形体の断面のSEMイメージである。

図11は、図10に示した断面の炭素原子のマッピングデータの図である。

図12は、比較例1の基体付き成形体の断面のSEMイメージである。

図13A、図13Bは、それぞれ図12に示した断面の炭素原子とタンタル原子のマッピングデータの図である。20

### 発明を実施するための最良の形態

#### (成形体の製造)

以下、複数の実施形態例をあげて本発明の基体付き成形体の製造方法について25 説明する。

なお、本明細書において「成形体」とは基体付きのものも、基体なしのものも含めて、焼結等の工程を行う前の多様な形態の呼称である。明細書中で特に対象に疑念の生じない場合はそのままの呼称で用いるが、基体との関係を明示することが好ましい場合には、「基体付き」「基体なし」等の語句を付記する。

「成形体素子」とは、上記「基体なし成形体」にリード線を装着したものであって、電解コンデンサ陽極素子を作製するときの、焼結直前の成形体の形態を示す。

また「陽極素子」とは「成形体素子」を焼結した後の形態を示す。

5 また、本明細書において、前記「多孔質体形成層を保護するための、樹脂を主成分とする保護層」は、前記多孔質体形成層を保護することができるだけの濃度の樹脂が含まれていれば、弁作用金属粉末を実質的に含まないものであってもよいし、弁作用金属粉末を含むものであってもよい。

10 「樹脂を主成分とする層」は、保護層の製造方法等に依存する保護層の形態や、使用する材料の特性等によっても異なってくるので、一概に規定することはできないが、例えば弁作用金属にタンタルを使用した場合は、樹脂濃度が最も高い部分の樹脂の濃度が10質量%以上、好ましくは15質量%以上であるが、多孔質体形成層を保護する機能が充分に発揮される様に設定されていることが好ましい。

15 これに対して、弁作用金属粉末を主成分とし、焼結後には多孔質体となる多孔質体形成層については、後述する好ましい配合比から規定されるように、樹脂の濃度は例えば弁作用金属がTaの場合、好ましくは9質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下とされる。

20 また、樹脂を主成分とする保護層は、例えば多孔質体形成層とは別の独立した層として存在していてもよく、別途形成して多孔質体形成層に積層することもできる。あるいは、多孔質体形成層の表層（例えば多孔質体形成層と一体化し、実質的に多孔質体形成層の一部分として存在し、当該多孔質体形成層の表面を形成する層）に、樹脂の濃度勾配等によって形成された、樹脂濃度の高い層であってもよい。

25 つまり、樹脂を主成分とする保護層は、好ましくは多孔質体形成層の表層として、あるいは多孔質体形成層と隣接する独立した層（保護層）として形成することができる。

なお、樹脂を主成分とする保護層を前記表層として形成する場合は、後述する様に、多孔質体形成層を形成するための塗料を用いて、多孔質体形成層中に樹脂

の濃度勾配を形成することもできる。また、多孔質体形成層を形成するための塗料と、これよりも樹脂の濃度の高い別の塗料であって、前記多孔質体形成層を形成するための塗料と相溶性のあるものを用いて、2層構造の塗膜（積層体）を形成し、ふたつの塗料から形成される層を相互に一体化させることにより、結果として、この一体化した層の中に樹脂の濃度勾配を形成して、樹脂を主成分とする保護層とすることもできる。

なお、樹脂を主成分とする保護層は、成形体の表層に形成されればよく、成形体の片面、両面のいずれに形成されていてもよいが、焼結体を電解コンデンサ用の多孔質性陽極として用いるときは、残留炭素量低減の点から好ましくは成形体の片面に設けられる。

- ・第1の実施形態例

第1の実施形態例は、基体の上に、樹脂を主成分とする保護層を形成するための塗料からなる第1の層と、多孔質体形成層を形成するための塗料からなる第2の層を、この順に設け、

かつ前記基体と前記第1の層との接着強度よりも、前記第1の層と前記第2の層との接着強度を大きくする成形体の製造方法である。

図1～図2は本実施形態例の基体付き成形体の製造方法を示したものである。

まず、シート状の基体1の上に、好ましくは樹脂と溶剤を含む溶液を塗布、乾燥して、保護層2とし、さらにその上に弁作用金属粉末3aとバインダー樹脂3b、及び溶剤を含む金属粉末分散液を塗布し、乾燥して多孔質体形成層3を形成する。

なお、前記溶液または前記金属粉末分散液を用いて、保護層2または多孔質体形成層3を構成する方法は、塗布の他、印刷等種々の方法を用いることができる。

なお、図1、2に示した場合と反対に、基体1の上にまず、前記金属粉末分散液を用いて、多孔質体形成層3を形成することもできる。

しかしながら、この場合は例えば多孔質体形成層3の上に保護層2を形成しようとして、前記溶液を多孔質体形成層3の上に塗布した場合に、材料の特性等に

よっては、かかる溶液が多孔質体形成層に浸透してしまい、結果として樹脂を主成分とする保護層の領域が得られないことがある。そのため、通常は、基体の上に保護層を形成する方が容易である。

この様に、図1、2に示した場合と反対に、基体1の上に、まず多孔質体形成層3を設け、この上に保護層2を形成する場合等においては、例えば保護層2を形成するための、樹脂と溶剤を含む溶液の粘度を高めに設定し、多孔質体形成層3にかかる溶液を塗布したときに、該溶液が多孔質体形成層3に浸透しすぎない様にすることが好ましい。

あるいは別途保護層を形成し、転写によって多孔質体形成層の上に積層してもよい。

ついで、基体1を引き剥がすと、基体1と保護層2との接着力よりも保護層2と多孔質体形成層3との接着力の方が大きいため、図2に示した様に、保護層2は多孔質体形成層3と一体化した状態で基体1から引き剥がされ、多孔質体形成層3の片面、すなわち成形体4の表層に、樹脂を主成分とする保護層2が設けられた成形体4が得られる。

また、多孔質体形成層3を構成するバインダー樹脂3bと保護層2を構成する樹脂とが相溶性がある場合には、多孔質体形成層3のバインダー樹脂3bと保護層2を構成する樹脂との境界の一部または全部（好ましくは全部）が消失し、一体化する。その結果、図3に示した様に、多孔質体形成層3から、これと一体化した、基体1側の保護層2に向かって樹脂の濃度の勾配が形成され、当該第2の層3側から前記第1の層2側にむかって樹脂濃度（有機化合物の濃度）が徐々に高くなる。

そして、この様に保護層2と多孔質体形成層3とが一体化することにより、実質的に多孔質体形成層5の一部分であって、その表層に樹脂を主成分とする保護層6が、成形体4の表層に形成される。その結果、この保護層6によって、成形体4の機械的強度を向上させることができる。

また、図2、図3に示した様に、基体1と保護層2（または6）との界面で剥離しているか否かは、成形体4の剥離面における炭素原子存在量C<sub>atm</sub>と弁作用金属原子Xの存在量X<sub>atm</sub>との比C<sub>atm</sub>/X<sub>atm</sub>を、電子プローブX線マイクロア

ナライザ（EPMA）やSEM-EDS等の微小分析法により、それぞれの特性X線に対応した電気信号パルスのカウント比として測定することにより求めることが出来る。

すなわち、保護層2または6が形成されている場合は、保護層2または6が、  
5 樹脂を主成分とする有機化合物からなるため、成形体4において、基体1側のC  
atm/Xatmが、その反対側の面よりも多くなる。

樹脂を主成分とする保護層においてC<sub>atm</sub>/X<sub>atm</sub>は、1.0以上が好ましく、  
1.2以上が更に好ましく、1.3以上が最も好ましい。

また、保護層2または6が形成されれば、焼結工程に至るまでのその後の  
10 加工工程において、成形体4（多孔質体形成層5または多孔質体形成層3と保護  
層2）の形状が保持され、加工性が向上するので、製造加工試験を実施したとき  
の加工適性の向上によっても保護層2または6の存在を確認することができる。

#### ・第2の実施形態例

15 第2の実施形態例は、基体の上に、弁作用金属粉末とバインダー樹脂と溶剤を  
含有する金属粉末分散液を用いて塗膜を形成し、前記塗膜中において、弁作用金  
属粉末を沈降させることにより、該塗膜の表層（基体の反対側）に樹脂を偏在さ  
せて、前記樹脂を主成分とする保護層を形成する成形体の製造方法である。

20 例えば図4に示した様に、図1に示した基体1と同様の基体1'の上に、弁作  
用金属粉末3'aとバインダー樹脂3'bを含む金属粉末分散液を塗布して塗膜  
3'を形成し、当該塗膜3'中において、弁作用金属粉末3'aを基体1'側に沈  
降させて塗膜3'の表層に樹脂を主成分とする保護層6'を形成する。なお保護  
層6'の下は、弁作用金属粉末を主成分とする多孔質体形成層7'である。

25 なお、前記塗膜3'は、金属粉末分散液を塗布する他、印刷等種々の方法を用  
いて形成することができる。

この場合、図3に示した場合と同様に、前記塗膜3'中に、樹脂の濃度勾配が  
形成される。この場合は、バインダー樹脂3'bの濃度勾配が形成され、その結  
果、樹脂を主成分とする保護層6'が形成される。つまり、実質的に多孔質体形  
成層5'の一部であって、その表層に、保護層6'が形成される。

そのため、基体1'を剥離しても、成形体4'においては、多孔質体形成層5'の表層に形成された保護層6'の作用によって適度な強度が付与され、補強されているため、加工性が向上するという効果が得られる。

5 このように弁作用金属を沈降させて、保護層6'を形成するためには、前記金属粉末分散液の粘度を5Pa·s以下とすることが好ましく、1Pa·s以下であることがさらに好ましい。この粘度の測定はB型粘度計を用いて行ったものであり、測定温度は作業時の温度とされる。この様に粘度が低い金属粉末分散液を用いて一般的な方法で多孔質体形成層を形成すれば、例えば金属粉末分散液の塗布、乾燥までの間に自然に弁作用金属粉末が徐々に沈降し、樹脂と弁作用金属粉末の濃度勾配が形成される。

10 本実施形態例は、基材1'と、多孔質体形成層5'となる塗料があれば、塗布時の粘度調整により結果として保護層6'を形成することができるので、材料の種類や製造工程がより簡単であり、好ましい。

15 また、第1乃至第2の実施形態例においては、いずれも例えば図2に示した様に、加工途中で基体1を引き剥がす前に、図1に示した成形体4を、基体1とともに所定の幅にスリットすると、例えば電解コンデンサ用の陽極素子用成形体のその後の連続加工性が著しく向上し、好ましい。また、抜き加工におけるいわゆる耳と呼ばれる無駄になる部分が生じないので好ましい。または、第1の層2の20 上に金属粉末分散液を塗布する際に、ストライプ状に塗布し、乾燥し、塗布した形状に裁断することもできる。

以下、上述に概要を述べた基体付き成形体の製造に用いられる各構成について、製造手順とともに詳細に説明する。

#### (基体の用意)

25 シート状基体として使用できる材料は、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、エチ

ンビニル共重合体フィルム等からなるプラスチックフィルムまたはシート；若しくはアルミニウムなどの金属シート；紙、含浸紙；これらの各材料からなる複合体が挙げられる。これらの中から、基体の上に形成する層を構成する樹脂との組み合わせ等による接着性、剥離性等を考慮して、より適合したものが用いられる  
5。これら以外の材料であっても、必要な強度、可撓性、さらに好ましくは剥離性などを備えていれば、特に制限なく使用できる。特に強度、耐溶剤性、価格等の点で通常はP E T フィルムが用いられる。

基体の厚さは特に限定しないが、例えば $5 \mu m \sim 500 \mu m$ 、好ましくは $10 \mu m \sim 100 \mu m$ とされる。

10 上記基体は、基体と成形体との界面を引き剥がすことが容易になるように、剥離性基体を用いても良い。剥離性基体とは、基体を構成するフィルム状の材料自体が剥離性を有するもの、もしくは前記フィルム状の材料の表面に剥離層を形成したものが挙げられる。なお、成形体の基体側の表面が、基体に対して剥離性がある場合は、剥離性基体を用いなくても円滑に処理を行うことができる。

15 後述するように例えばP E T フィルムが基体のとき、基体上に塗布する第1の層としてアクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を主成分とする層を形成することにより、第1の層と基体との剥離性を良好にすることができます。

#### (樹脂を主成分とする保護層の形成)

20 保護層に用いる樹脂は、製造方法等にもよるが、P E Tとの剥離性の点から、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂等が好適に使用できる。よってこれらの群から選ばれる1種以上の樹脂を含むものであると好ましい。中でも残留炭素低減の点からアクリル樹脂が特に好ましい。

25 なお、図4に示した様に、金属粉末分散液を用いて、弁作用金属粉末の沈降によって樹脂を主成分とする保護層を形成する場合は、当然弁作用金属粉末のバインダー樹脂によって当該保護層の領域が形成される。この場合も、バインダー樹脂として上記の例示した樹脂を用いると好ましい。

これらの樹脂のうち特にアクリル樹脂は、金属粉と併存して焼結されたときに

、完全に燃焼する傾向があり、残留炭素の少ない多孔質金属焼結体を形成しやすい。

また、上述の様にシート状基体の上に、前記第1の層としての保護層と、前記第2の層としての多孔質体形成層を、この順に設け、かつ前記シート状基体と前記保護層との接着強度よりも、前記保護層と前記多孔質体形成層との接着強度を大きくする場合においては、かかる条件を満足する様に、接着強度を設定することが必要とされる。

当該接着強度は、各層を構成する樹脂の種類（樹脂の相溶性）、塗工スピード等の種々の条件によって変化するので、実際の製造条件にそって試験を行い、評価し、当該好ましい特性が満足できるものを選択することが好ましい。

特に限定するものではないが、具体例として、基体にP E T フィルムを用いた場合、例えば以下の様な樹脂の組み合わせが挙げられる。

第1の層（保護層）：アクリル樹脂と、第2の層（多孔質体形成層）：第1の層と同じ種類のアクリル樹脂との組み合わせ、または第1の層（保護層）：ポリビニルアセタール樹脂と、第2の層（多孔質体形成層）：アクリル樹脂との組み合わせ。

なお、保護層と多孔質体形成層に同じ種類の樹脂を用いると、相溶性により、図3に示した様に保護層2と多孔質体形成層3との境界が消失し、樹脂の濃度勾配が形成される。

このように境界が消失することにより第1の層と第2の層とが一体化し、層間で剥離が発生しなくなるので好ましい。

但し、多孔質体形成層の形成に用いられる塗布液中の溶剤が、樹脂を主成分とする保護層中の樹脂を溶解する程度が大きいと、樹脂を主成分とする保護層の厚さ自体が薄くなる可能性がある。このために用いられる樹脂は分子量25万以上の成分を含有することが好ましく、前記分子量25万以上の成分を樹脂全体の30質量%以上含有するがさらに好ましい。

樹脂を主成分とする保護層は、例えば図1に示した様に、シート状基体1の上に、種々の方法を用いて形成することができる。

塗布方法としては、例えば、公知のロール塗布方法等、具体的には、エアード

クターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアーナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート等が挙げられる。

5 また、このとき、適宜樹脂を適当な濃度に溶解した溶液を用いることができる。溶剤としては、後述する金属粉末分散液を構成する溶剤等と同様のもの等を用いることができる。

10 樹脂を主成分とする保護層の厚さは、保護層自体に種々の形態等があるため、必ずしも明確に規定することは難しいが、少なくとも焼結を開始するまでの間、成形体が崩壊等せず、形状が維持されるという効果が得られる範囲であれば特に限定されない。

15 例えば、 $1 \mu m \sim 20 \mu m$ の範囲が好ましく、この程度であれば、成形体中の樹脂総量が大幅に増加することではなく、焼結後の残留炭素量が大幅に増えることもない。特に、 $1 \mu m \sim 10 \mu m$ の範囲が、焼結後の残留炭素量への影響が少なく、塗膜の強度を適度に持たせることができるために、好ましい。

#### (多孔質体形成層の形成)

多孔質体形成層を構成する金属粉末分散液は、弁作用金属粉末、バインダー、さらに溶剤、及び必要に応じて添加剤を混合、分散して作成することができる。

20

#### ・弁作用金属粉末

弁作用金属粉末としては、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタンなどの弁作用金属の粉末を用いることができる。これらの弁作用金属の中でも、タンタル、ニオブが好適であり、特に好ましくはタンタルが用いられる。

25 以下の説明は、タンタル金属粉末を例として行う。

タンタル金属粉末の純度は、99.5%以上のものが好ましく、またその平均1次粒径は $0.01 \sim 5.0 \mu m$ であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0 \mu m$ であることが好ましい。

・バインダー樹脂

バインダー樹脂としては、溶剤可溶性バインダー樹脂を用いることができる。

好適なバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂

5 、酢酸ビニルエマルジョン、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ニトロセルロース樹脂、天然樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で、あるいは2種類以上を混合して利用することができる。

また、上述の樹脂のうち、樹脂を主成分とする保護層の場合と同様に、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂等が好適に使用できる。

このうち、アクリル樹脂は、真空中でのバインダー処理の際に、ほとんど完全に分解し、残留炭素量が少ないので、特に成形体から電解コンデンサ用陽極素子を作製するときには、電解コンデンサの漏れ電流の増加を防止することができ、  
15 好ましい。

上記樹脂のガラス転移点は、50°C以下が好ましく、室温以下が特に好ましい。  
。50°C以下であれば、図1、図2に示した多孔質体形成層3に可撓性を付与することができ、成形体が崩壊しにくくなるため取り扱い性が向上し、好ましい。

なお、バインダー樹脂は、上述の樹脂を主成分とする保護層についての説明で述べた様に、接着強度の関係を満足する様に、選択することが好ましい。

前記バインダー樹脂の使用量は、例えばタンタル金属粉末の場合、100質量部あたり0.01～30質量部の範囲が好ましく、0.01～15質量部の範囲が特に好ましい。

バインダー樹脂の配合量が多くなりすぎると、焼結後の残留炭素量が増加して  
25 、例えば成形体から電解コンデンサ用陽極素子を作製する場合には、コンデンサ特性が低下する等の不都合が生じるおそれがある。

・溶剤

溶剤としては、水、あるいはメタノール、2-プロパノール（イソプロピルア

ルコール)、ジエチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸エチル等のエステル類；ジオキサン等のエーテル類；塩化メチル等の塩素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類：等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は2種類以上混合して用いても良い。

溶剤の使用量は、金属粉末分散液を塗布する工程がスムーズに実行できる程度に設定される。

また、使用する金属粉末分散液には、前記タンタル金属粉末、バインダー樹脂及び溶剤の他に、該金属粉末分散液を基体表面に塗布または印刷するために好適な物性とし、金属粉末の分散あるいは流動性を安定に保つため等の目的で、適当な各種添加剤を配合することができる。

好適な添加剤としては、例えばフタル酸エステル、磷酸エステル、脂肪酸エステル等の分散剤、グリコール類等の可塑剤、低沸点アルコール、シリコーン系或いは非シリコーン系等の消泡剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ソルスパーズ、4級アンモニウム塩等の分散剤などがあり、必要に応じて適宜使用しても良い。とくに融点が30°C以下の脂肪酸エステルを用いることにより、金属粉末分散液より形成される成形体の加工性を向上させ、加工時に成形体の一部の崩壊や欠けをより発生しにくくすることができる。これらの添加剤の使用量は例えばタンタルの場合、タンタル金属粉末100質量部当たり0.01～5.0質量部の範囲が好ましい。

#### ・金属粉末分散液の調整方法

上述の、弁作用金属粉末、溶剤、溶剤可溶性バインダー樹脂、および必要に応じて配合される添加剤は、すべて同時に、またはそれぞれ順次投入して、各種の混練・分散機を用いて分散することにより、得られる。

混練・分散には、攪拌機、二本ロール、三本ロール等のロール型混練機、縦型ニーダー、加圧ニーダー、プラネタリーミキサー等の羽根型混練機、ボール型回転ミル、サンドミル、アトライター等の分散機、超音波分散機、ナノマイザー等

が使用できる。

・弁作用金属粉末分散液の配合例

弁作用金属粉末分散液の配合比率を例示すれば、例えば、タンタル金属粉末 1

5 0 0 質量部に対して、バインダー樹脂が 0. 0 1 ~ 3 0 質量部、好ましくは 0. 0 1 ~ 1 5 質量部、溶剤が 5 ~ 1 6 0 質量部、添加剤が 0 ~ 5 質量部とされる。

また弁作用金属粉末分散液の粘度は 1 ~ 1 0 0 0 P a · s、好ましくは 5 ~ 1 0 0 P a · s 程度とされる。なお基体上に弁作用金属分散液を塗布し、弁作用金属を沈降させて多孔質体形成層の表層に樹脂を主成分とする保護層を形成する製造方法を使用するときは、弁作用金属粉末分散液の粘度は 5 P a · s 以下が好ましく、1 P a · s 以下がさらに好ましい。粘度の測定方法は B 型粘度計によって行ったものであって、測定温度は作業時の温度である。

・陽極形成層の形成

15 この様にして得られる弁作用金属粉末分散液を、使用する製造方法に応じて基体上等に塗布する。例えば図 1 及び上記に示した様にシート状基体 1 の上に保護層 2 を形成した後、該保護層 2 の上に、かかる金属粉末分散液を塗布、乾燥すると、多孔質体形成層 3 が得られる。そして、結果として、多孔質体形成層 3 と樹脂を主成分とする保護層 2 とからなる成形体 4 が得られる。

20 弁作用金属粉末分散液の塗布方法としては、上述の剥離層と同様、種々の塗布方法が適用可能である。

弁作用金属粉末分散液の乾燥は、好ましくは 4 0 ~ 1 2 0 °C 程度の熱風を用いて、分散液中の溶剤を揮散させる。このように溶剤を揮散の後、成形体は基体とともにリール状に巻き取ることができる。即ち保護層としての機能を果たす第 1 の層が存在するため、リール状に巻回したとしても該成形体が破壊して基体から脱落することができない。このため塗布済の成形体を基体とともに巻き取りつつ、連続的な塗布工程によって基体上に成形体を形成することが可能である。

成形体 4 の厚さは適宜設定可能であるが、該焼結体を用いて電解コンデンサ用の多孔質性陽極を形成するときは、電解コンデンサとして要求される所望の静電

容量により適宜設定することが可能であり、乾燥前の金属粉末分散液の塗布物の厚さ（湿時厚さ）にして数  $\mu\text{m}$ ～300  $\mu\text{m}$ の範囲にまで薄膜化し得る。

通常、薄型の電解コンデンサに対応した電解コンデンサ陽極素子を作製するためには、多孔質体形成層は乾燥厚さで厚さ0.5 mm以下の膜厚がより好ましい。さらには乾燥厚さ0.4 mm以下が好ましいが、0.3～0.05 mmが最も好ましく、0.2～0.05 mmがさらに最も好ましい。

（スリットする操作）

・スリットする方法

ついで、例えば図1に示した成形体4を、好ましくはシート状基体1と共に所定の幅にスリットする。

スリットの方式は、例えばレザーカッタ方式や、ナイフとロールの間に働くせん断作用を利用したシェアカッタ方式など、公知の方法が利用できそのいずれでもよい。カッタの精度としては、シェアカッタの方がよく、厚いものをカットする場合もシェアカッタの方がよい。また、複数の刃を有するロータリカッタを用いてスリットしてもよい。

また、前記金属分散液を、図1に示した第1の層2の上にストライプ状に塗布し、乾燥し、塗布した形状に裁断した後、リール状に巻回すこともできる。ストライプ状に塗布した場合は、乾燥後、塗布した形状にスリットすることが必要である。スリットは、上記と同様の方法に従って行うことができる。

このようにして得られた成形体は、基体上に均一に形成されたものであり、膜厚分布がせまく可撓性、柔軟性にも優れている。このため位置ずれ等を起こすことなく容易にシート状基体とともにリール状に巻回することができる。このようにスリット後にリール状に巻回した焼結体用成形体は、保存性、運搬性に優れている。

（電解コンデンサ陽極素子の作製）

以上に述べた方法によって作製された本発明の成形体を用いて、電解コンデンサ用陽極素子を製造することができる。その具体的方法を以下に示す。

本発明の成形体を用いた電解コンデンサ用陽極素子は、例えば以下のようにして作製することができる。

まず、成形体を基体から剥離し、所望の長さに切断した後、図5に示すように、その上に、リード線好ましくは扁平リード線13の扁平部分13aを置き、更に別な成形体14を重ね合わせ、必要に応じて適当な加圧処理を施して2枚の成形体12、14と扁平リード線13とを密着させることによって、電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子15（以下成形体素子15との省略形を併用する。）を形成する。

このようにスリット幅を、リード線を挟み、加圧処理して作製すべき電解コンデンサ陽極素子の幅と一致するようにあらかじめ調整しておくことによって、スリット後の成形体を一定の長さに切断するだけで所望の大きさの電解コンデンサ陽極素子用の成形体を得ることができる。この方法は、幅広のシート状の成形体から所望の大きさの成形体を打ち抜く方法に比較して、廃棄しなければならない余計な部分が成形体から生じないため生産効率が良くまた量産に適している。

本発明の成形体は、多孔質体形成層を保護する樹脂を主成分とする保護層があるため、上記スリットや、スリット後の巻回しにおいて成形体が破壊して基体から脱離する事なく、またリード線を挟んだ加圧処理においても成形体が容易に破壊する事がない。

前記扁平リード線は、弁作用金属、例えばタンタルからなり、少なくとも陽極素子へ埋入する部分もしくは全体が扁平に形成されている。この扁平リード線は、例えばタンタル線の少なくとも一部を加圧成形して扁平化することで作製される。扁平リード線の扁平部分の厚さと幅は、製造する陽極素子の厚み、リード線強度などを勘案して適宜設定し得るが、好ましくは成形体の厚さの5～70%の厚さに扁平化することが好ましい。

25

#### ・焼結工程

ついで、前記電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子15を、必要であれば適宜乾燥し、次いで真空中で約300～600℃の熱処理工程によって有機物質（バインダー）の除去を行い、さらに約10～30分間、約1200～1600℃

の高温加熱処理（焼結）を行い、タンタル金属粉末同士およびタンタル金属粉末とリード線好ましくは扁平リード線13とを融着させることにより、図6に示す通り、薄形直方体形状のタンタル多孔質焼結体17内に、リード線13、好ましくは扁平リード線の扁平部分13aが埋入された構造のタンタル電解コンデンサ用陽極素子18が得られる。このようにして得られたタンタル電解コンデンサ用陽極素子18は、タンタル多孔質焼結体とリード線13とが強固に接合された状態となる。

#### （電解コンデンサの製造）

10 前記タンタル電解コンデンサ用陽極素子18を用いて、タンタル電解コンデンサを製造するには、該陽極素子18を電解液槽に入れ、該陽極素子18に所定の直流電圧を加えて化成処理を施すことにより、該陽極素子18の表面に酸化タンタルの誘電体被膜を形成させる。

そして、酸化被膜の形成後、さらにその上に二酸化マンガン被膜又は、機能性高分子被膜の固体電解質を形成する。

前述のようにして得られた酸化タンタル被膜・二酸化マンガン被膜又は機能性高分子被膜を形成したコンデンサ素子31は、カーボン（グラファイト）層、銀ペースト層を形成し、例えば図7に示すように、コンデンサ素子31の表面に陰極端子32の一端側を半田34で接合するとともに、扁平リード線13の先端部分を陽極端子33にスポット溶接（溶接部を符号35で示す）によって接合した後、例えば樹脂成形加工により、あるいは、樹脂溶液中に浸漬させて形成するなどして樹脂外装36を施し、タンタル電解コンデンサ30とする。

本発明の製造方法は、積層型の電解コンデンサの製造に適用することもできる。このような積層型の電解コンデンサは、本発明の製造方法を用いて製造される極めて薄型の電解コンデンサを積層し、これを接続することにより形成してもよい。

#### 実施例

以下、本発明を、実施例を示して詳しく説明する。

## (タンタル金属粉末の分散液の調整)

以下の二種類の配合のものを 100cc のポリ瓶に入れて混合し、振とう機（ペイントコンディショナー）を用いて 1 時間練肉して、タンタル金属粉末分散液 5 A、および B を得た。

## 分散液 A :

- ・平均 1 次粒子径 0.5 μm のタンタル金属粉末 50 g、
- ・バインダー樹脂として、アクリル樹脂「NCB-166」（大日本インキ化学 10 工業（株）製）6.0 g（2.5 g）（() 内は固形分量）、
- ・溶剤として、シクロヘキサンとトルエンの混合溶媒 5.5 g、および
- ・3 mm 径のスチールボール 50 g

## 分散液 B :

- ・平均 1 次粒子径 0.5 μm のタンタル金属粉末 50 g、
- ・バインダー樹脂として、アクリル樹脂「NCB-166」（大日本インキ化学 15 工業（株）製）6.0 g（2.5 g）（() 内は固形分量、
- ・溶剤として、シクロヘキサンとトルエンの混合溶媒 12.9 g、および
- ・3 mm 径のスチールボール 50 g

20

## (電解コンデンサ陽極素子用成形体の作製)

## (実施例 1)

基体として、厚さ 50 μm の PET フィルム上に、アクリル樹脂「IB-30 25」（藤倉化成（株）製 構成成分：イソブチルメタクリレート 重量平均分子量：20 万～30 万）の固形分比 20 質量% のトルエン溶液を #16 のワイヤバーにて展色し、厚さ 4 μm の保護層を設けた。

ついで、当該第 1 の層の上にタンタル金属粉末分散液 A を 450 μm の深さのアプライケータにて展色し、厚さ 200 μm のタンタル金属粉末分散液 A の乾燥塗

膜（多孔質体形成層）を得た。

得られた電解コンデンサ陽極素子用の基体付き成形体の断面のイメージを図8に示した。

このイメージから明らかな様に、多孔質体形成層のバインダー樹脂と保護層に用いられる樹脂とが相溶性のある樹脂を含むため、一部、保護層と多孔質体形成層との境界がなく、かつ樹脂濃度の高い樹脂を主成分とする保護層が形成された電解コンデンサ陽極素子用の成形体の断面が得られた。

また、その炭素原子とタンタル原子のマッピングデータをそれぞれ図9A、図9Bに示した。なお、マッピングデータはSEM-EDSで炭素K線、タンタルL線について測定したものである。検出器はEDX社製のものを使用しTime constantその他の測定条件はEDX社の標準測定条件で行った。

さらに、電解コンデンサ陽極素子用の成形体の、基体側（樹脂を主成分とする保護層が形成された側）の面のタンタル原子存在量Ta atmと炭素原子存在量との原子数比Catm/Ta atmと、その反対側の面の原子数比Catm/Ta atmとをSEM-EDSで測定したところ、それぞれ1.49～3.50と0.65～0.73となつた。

#### （実施例2）

第1の層に用いるアクリル樹脂として、「IB-30」と同等の構成成分で、重量平均分子量が23～29万のアクリル樹脂を75質量%、「IB-30」と同等の構成成分で分子量が7万～9万のアクリル樹脂を25質量%用いた以外は実施例1と同様にして、電解コンデンサ陽極素子用の成形体を作製し、実施例1と同様に、基体側と基体と反対側の成形体表面のCatm/Ta atmを測定したところ、それぞれ1.25～1.41、0.64～0.74であった。

25

#### （実施例3）

第1の層に用いるアクリル樹脂として、「IB-30」と同等の構成成分で、重量平均分子量が23～29万のアクリル樹脂を50質量%、「IB-30」と同等の構成成分で分子量が7万～9万のアクリル樹脂を50質量%用いた以外

は実施例 1 と同様にして、電解コンデンサ陽極素子用の成形体を作製し、実施例 1 と同様に、基体側と基体と反対側の成形体表面の  $C_{atm}/T_{a\ atm}$  を測定したところ、それぞれ 1. 08 ~ 1. 28, 0. 37 ~ 0. 42 であった。

5 (実施例 4)

基体として、厚さ 50  $\mu\text{m}$  の PET フィルム上にタンタル金属粉末分散液 B を 450  $\mu\text{m}$  の深さのアクリケータにて展色し、厚さ 200  $\mu\text{m}$  のタンタル金属粉末分散液 B の乾燥塗膜を得た。

得られた電解コンデンサ陽極素子用の基体付き成形体の断面のイメージを図 1 10 に示した。

このイメージから明らかな様に、多孔質体形成層のタンタル金属粉が PET フィルム側に沈み、バインダー樹脂の濃度が多孔質体形成層の表面に向かって増加し、表面近くに樹脂濃度の高い樹脂を主成分とする保護層が形成された電解コンデンサ陽極素子用の成形体の断面が得られた。

15 また、その炭素原子のマッピングデータを図 1 1 に示した。なお、マッピングデータの作成は実施例 1 同様の測定条件で行った。

さらに、電解コンデンサ陽極素子用の成形体の、基体側の面のタンタル原子存在量と炭素原子存在量との原子数比  $C_{atm}/T_{a\ atm}$  と、その反対側の面（樹脂を主成分とする保護層が形成された側）の原子数比  $C_{atm}/T_{a\ atm}$  とを測定したところ、それぞれ 0. 46 ~ 0. 69 と 1. 29 ~ 3. 50 となった。

(比較例 1)

樹脂を主成分とする保護層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 200  $\mu\text{m}$  のタンタル金属粉末分散液 A の乾燥塗膜（多孔質体形成層）を得た。

25 得られた基体付き成形体の断面のイメージを図 1 2 に示した。

また、その炭素原子とタンタル原子のマッピングデータをそれぞれ図 1 3 A、図 1 3 B に示した。なお、マッピングデータは実施例 1 と同様の測定条件で行った。

さらに、電解コンデンサ陽極素子用の成形体の、基体側の面のタンタル原子存

在量と炭素原子存在量との原子数比  $C_{atm}/T_{a\ atm}$  と、その反対側の面の炭素原子数比  $C_{atm}/T_{a\ atm}$  を測定したところ、どちらもそれぞれ、0.60～0.75 となつた。

5 (電解コンデンサ陽極素子の作製)

(実施例 5)

前記実施例 1、2 で得られた基体付き成形体を用いて以下の様にして電解コンデンサ陽極素子を製造した。

10 すなわち、成形体を、P E T (基体) とともにスリッターを用いて幅 3.6 m m にスリットし、リール状に巻き回した。

ついで、リール状に巻回された成形体を P E T から剥離して直線状に伸ばした後、3.6 × 4.4 mm の大きさに切断しチップ状にした。さらに、直径 0.2 mm のリード線の先端部分を加圧し、扁平化した扁平リード線の扁平部分を挟んで重ね合わせ、図 5 に示した形状の電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子 15 を作製した。

次に、電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子 15 を  $6.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ ) の真空中で 350°C に昇温して 90 分間加熱処理し、有機物質 (バインダー) の分解・除去を行い、さらに 1300°C、20 分間の焼結 20 処理を行つて、図 6 に示すように、薄形直方体形状のタンタル多孔質焼結体 17 内に扁平リード線 13 の扁平部分 13a が埋入された構造のタンタル電解コンデンサ用陽極素子 18 を得た。

この様に樹脂を主成分とする保護層により強度が付与されているため、電解コンデンサ陽極素子用の成形体は、スリットを行い、基体を剥離し、直線状にのばし、切断し、さらにリード線をはさんで加圧する等の加工工程において、撓んだり、切断時の衝撃が付与されたり、リード線と一体化する際の圧力等が付与されても、リール状やチップ状の形状が維持され、加工性が極めて良好であった。

また、リール状の成形体から連続的に電解コンデンサ陽極素子用の成形体素子を作製できるため、電解コンデンサ陽極素子用成形体素子及び電解コンデンサ陽極

素子の生産効率が極めて良かった。

(比較例 2)

前記比較例 1 で得られた電解コンデンサ陽極素子用成形体を用いて、前記実施

5 例 2 と同様にして電解コンデンサ陽極素子を製造した。

しかしながら、P E T を剥離した後、成形体の形状がくずれ、加工することができなかつた。

これらの結果より、比較例と比べて本発明に係る実施例においては、金属粉末分散液に用いるバインダー樹脂の量を少なくして焼結後の残留炭素の低減をはか

10 つても電解コンデンサ陽極素子用の成形体の加工性が極めて良好で、生産効率の向上が図れることが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明においては、樹脂を主成分とする保護層により成形体に強度が付与されているため、仮に多孔質体形成層に含まれるバインダー樹脂の量を小さくして、焼結後の残留炭素が低減出来る様にしても、極めて加工性が良好な成形体を提供することができる。

また、前記弁作用金属を保護するための、樹脂を主成分とする保護層は、成形体の表層に配置すればよいので、焼結時に炭素を除去し易い。このため電解コンデンサ用陽極素子に使用した場合、加工性が良くかつ漏れ電流の少ない良好な電気特性を有する電解コンデンサ陽極素子を作製することができる。

## 請求の範囲

1. 弁作用金属粉末とバインダー樹脂を含有する弁作用金属層を備えた電解コンデンサ陽極素子用成形体であって、

5 当該成形体の少なくとも片面の表層に、前記弁作用金属層を保護するための、樹脂を主成分とする領域を有する電解コンデンサ陽極素子用成形体。

2. シート状基体と、

該シート状基体の上に剥離可能に設けられた成形体

10 とを有する基体付き成形体であって、

該成形体は保護層と多孔質体形成層とを有し、前記保護層は樹脂を主成分として含有し、前記多孔質体形成層は弁作用金属粉末とバインダー樹脂とを含有する基体付き成形体。

15 3. シート状基体の上に前記保護層を有し、前記保護層の上に前記多孔質体形成層を有する請求項 2 記載の基体付き成形体。

4. 前記シート状基体と前記保護層との接着強度よりも、前記保護層と前記多孔質体形成層との接着強度が大きい請求項 2 記載の基体付き成形体。

20

5. シート状基体の上に弁作用金属粉末とバインダー樹脂と溶剤とを含有する多孔質体形成層用塗料を塗布して塗膜を形成したのち、前記塗膜中において前記弁作用金属粉末を沈降させて前記保護層と前記多孔質体形成層を一体形成した請求項 2 記載の基体付き成形体。

25

6. 前記成形体が電解コンデンサ用陽極素子用成形体である請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の基体付き成形体。

7. 前記弁作用金属粉末がタンタル粉またはニオブ粉である請求項 6 に記載の

基体付き成形体。

8. 前記保護層中に主成分として含有される樹脂が、ポリビニル樹脂、ポリビ

ニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される

5 少なくとも 1 種を含有する、請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の基体付き成形  
体。

9. リール状に巻回されている請求項 2 に記載の基体付き成形体。

10 10. スリットされている請求項 9 に記載の基体付き成形体。

11. シート状基体の上に、樹脂を主成分とする保護層を形成する工程と、

該保護層の上に弁作用金属粉末とバインダー樹脂を含有する多孔質体形成層を  
形成する工程とを含み、

15 前記基体と前記保護層との接着強度よりも、前記保護層と前記多孔質体形成層  
との接着強度を大きくする基体付き成形体の製造方法。

12. シート状基体の上に、弁作用金属粉末とバインダー樹脂と溶剤を含有す  
る塗料を塗布して塗膜を形成する工程と、

20 前記塗膜中において弁作用金属粉末を沈降させることにより、弁作用金属粉末  
とバインダー樹脂を含有する多孔質体形成層と、該多孔質体形成層の表層に位置  
し樹脂を主成分とする保護層を形成する工程とを含む  
基体付き成形体の製造方法。

25 13. 前記樹脂を主成分とする保護層を構成する樹脂が、ポリビニル樹脂、ポ  
リビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択さ  
れる少なくとも 1 種を含有する請求項 11 または 12 に記載の成形体の製造方法  
。

14. 前記弁作用金属粉末がタンタル粉またはニオブ粉である請求項11または12に記載の成形体の製造方法。

15. 請求項11または12に記載の成形体の製造方法によって製造された成形体を、シート状基体より剥離し所定の寸法に裁断する第1の工程と、裁断された複数の成形体を、リード線を挟んで圧着し焼結する第2の工程とを有する電解コンデンサ陽極素子の製造方法。

図 1

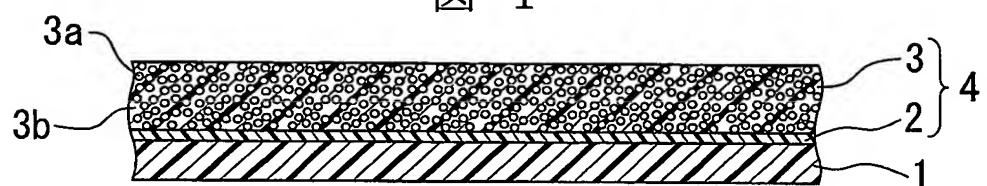


図 2

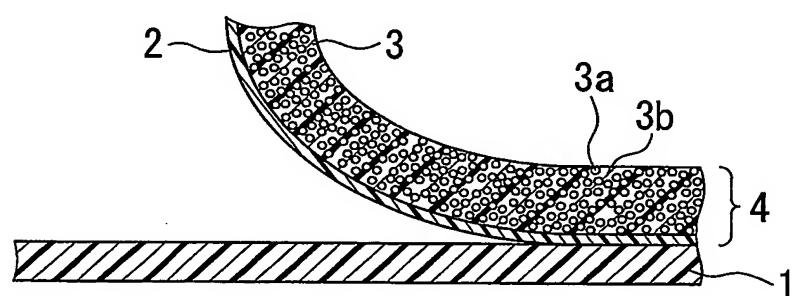


図 3

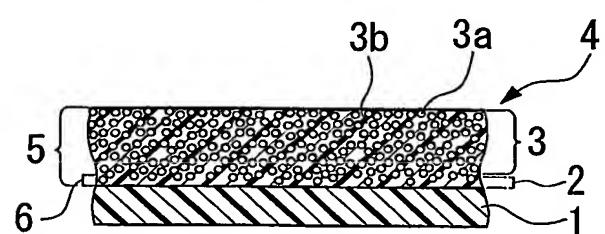


図 4

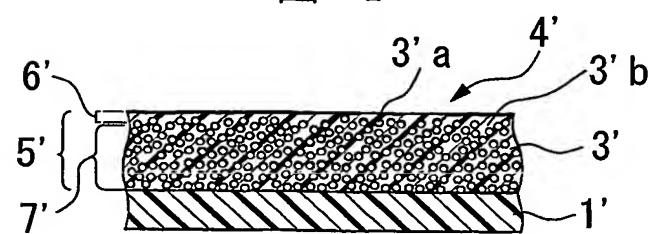


図 5

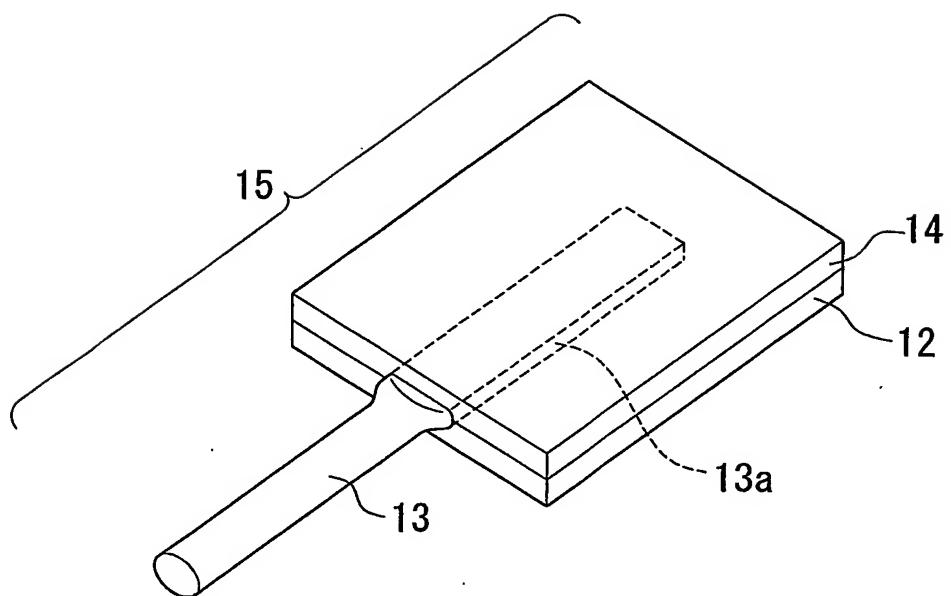


図 6

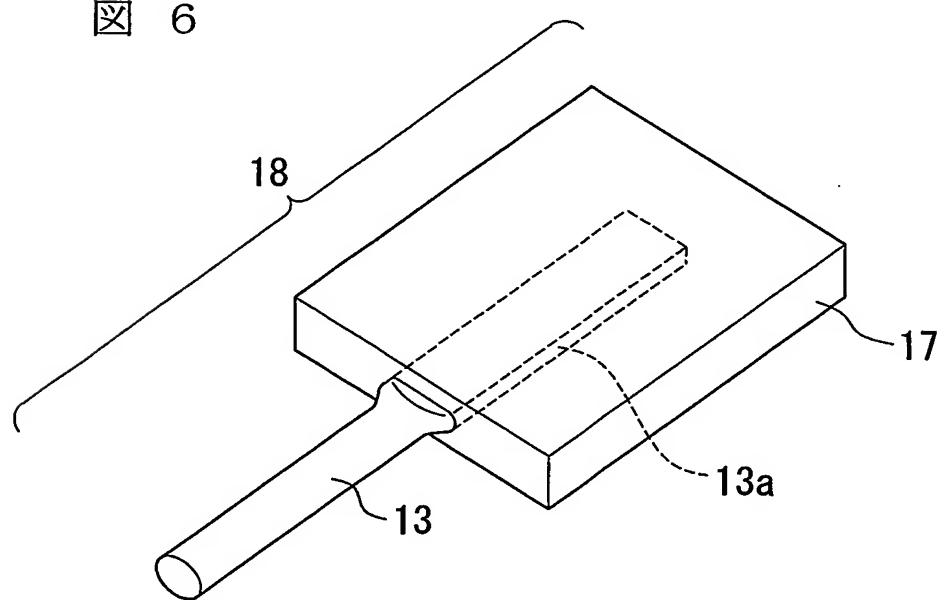
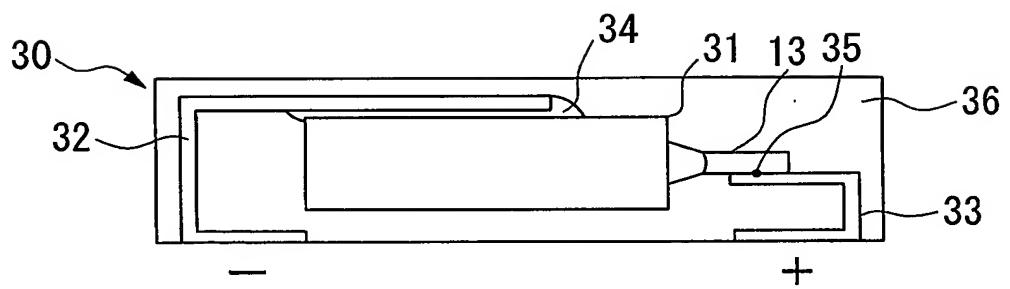
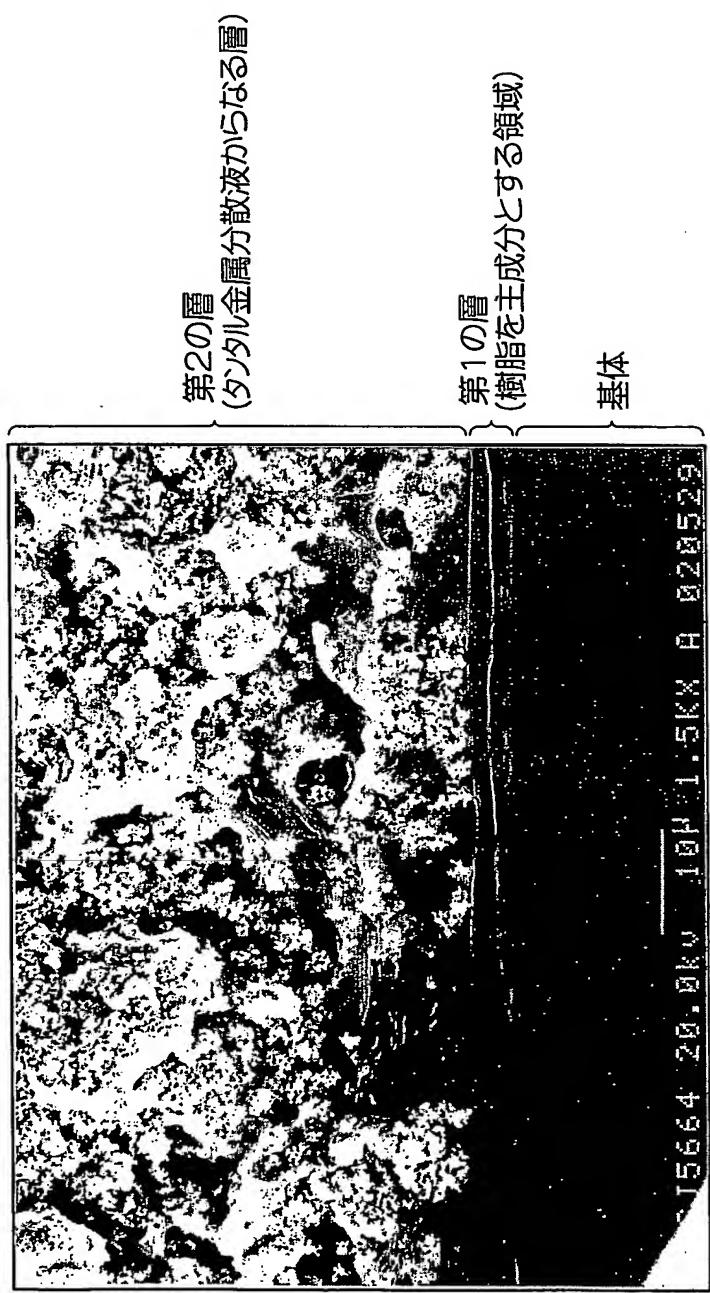


図 7



4/9

図 8



5/9

図 9 A

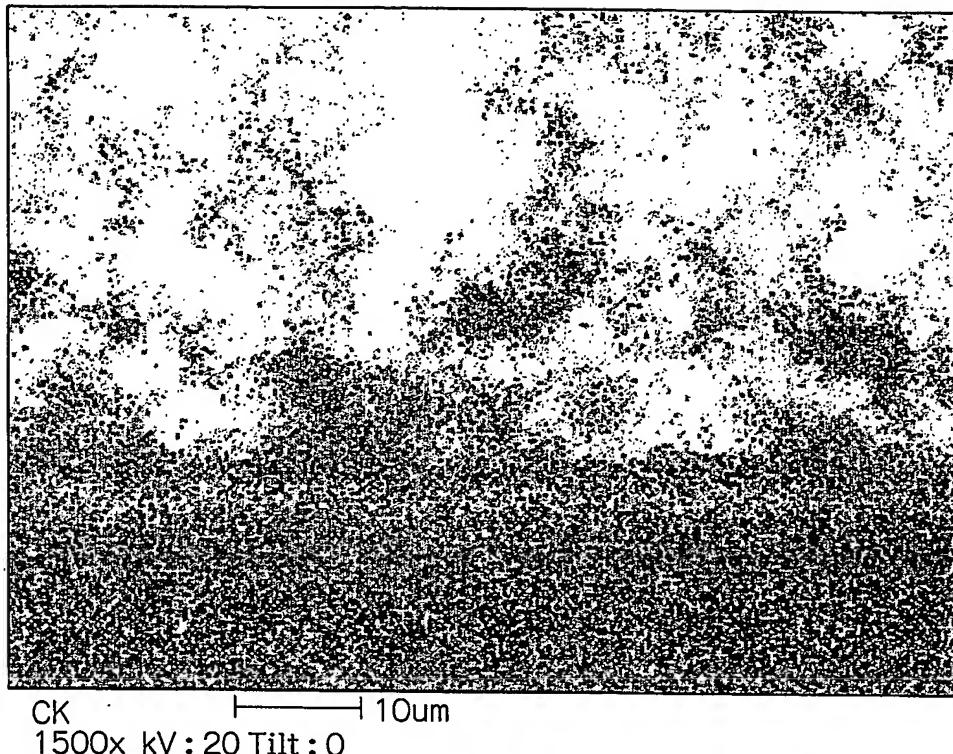
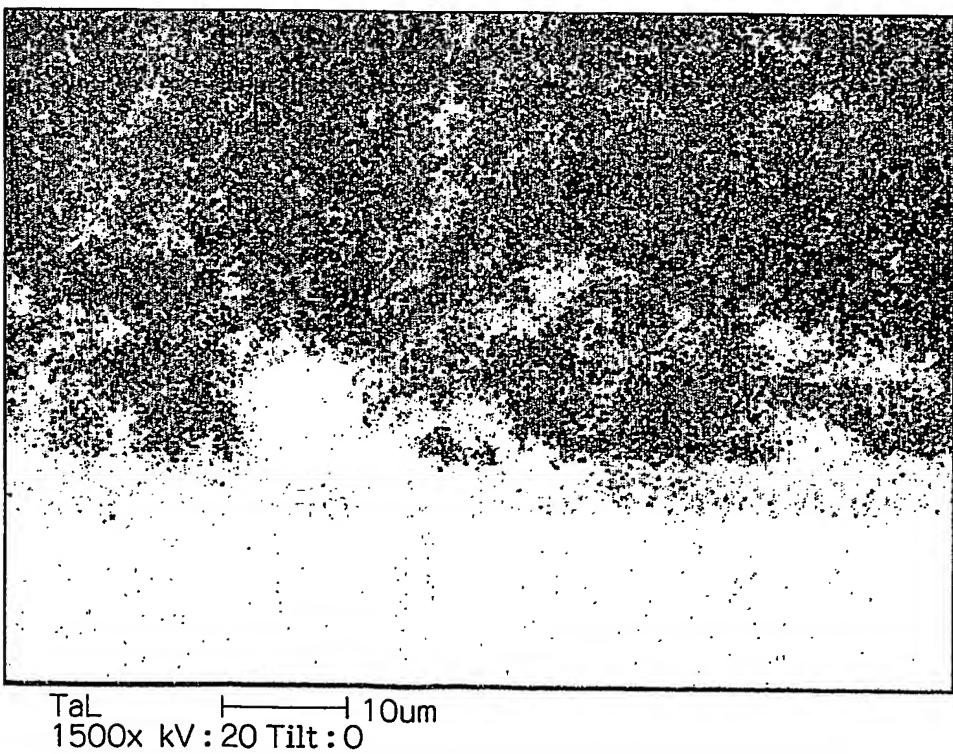
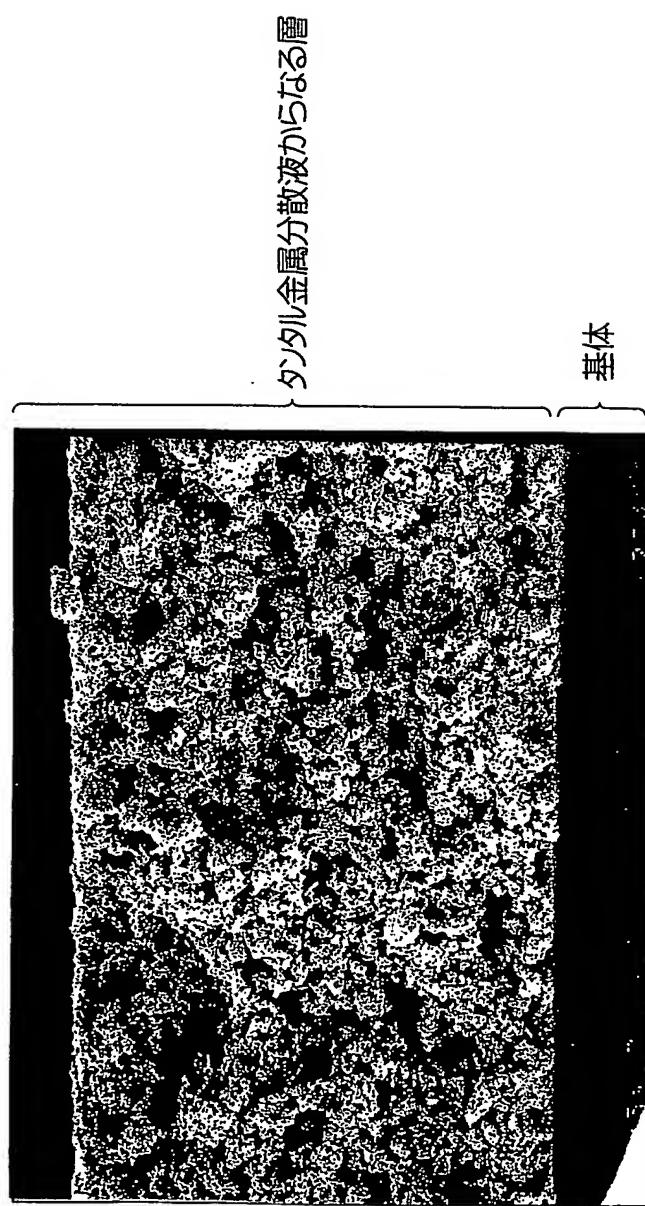


図 9 B



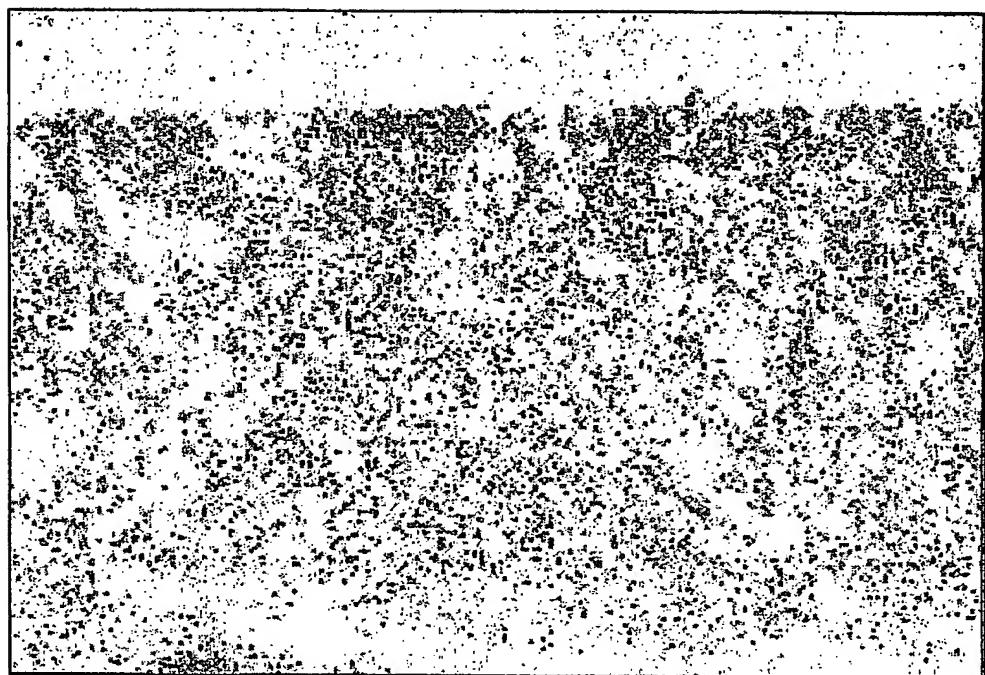
6/9

図 10



7/9

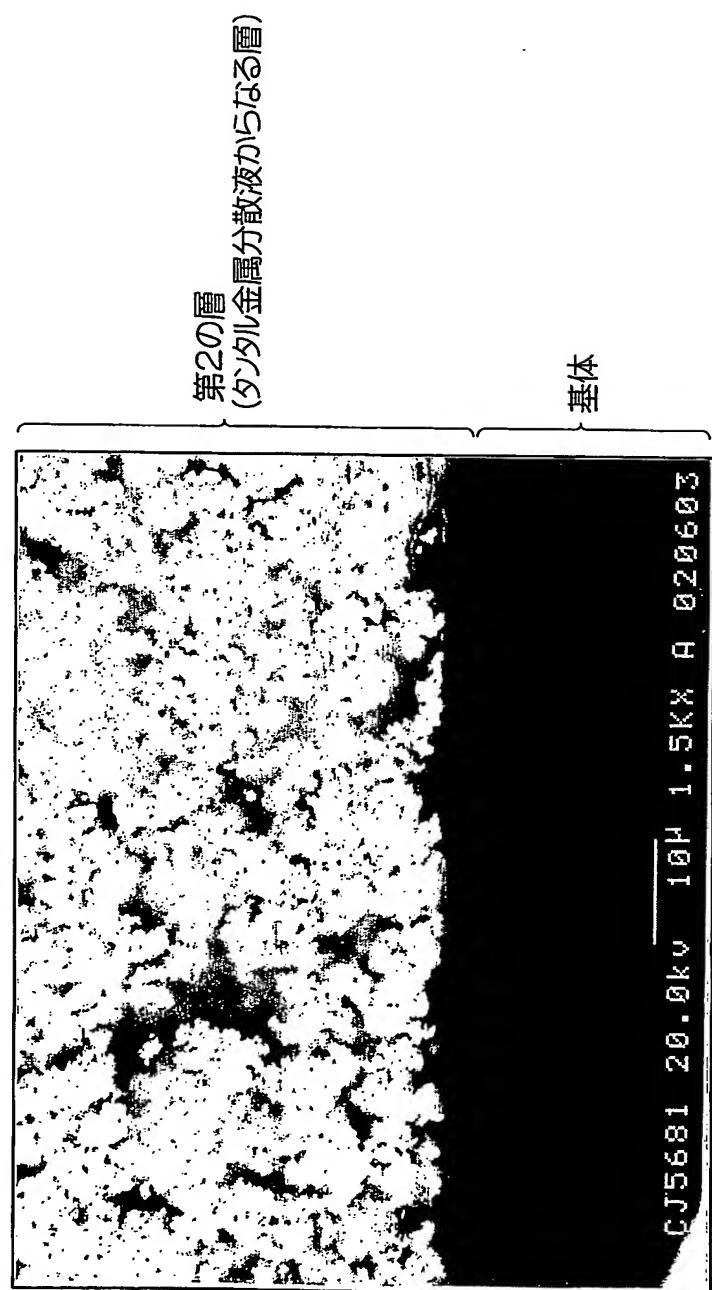
図 1 1



CK 100um  
250x kV:20 Tilt:0

8/9

図 12



9/9

図13A

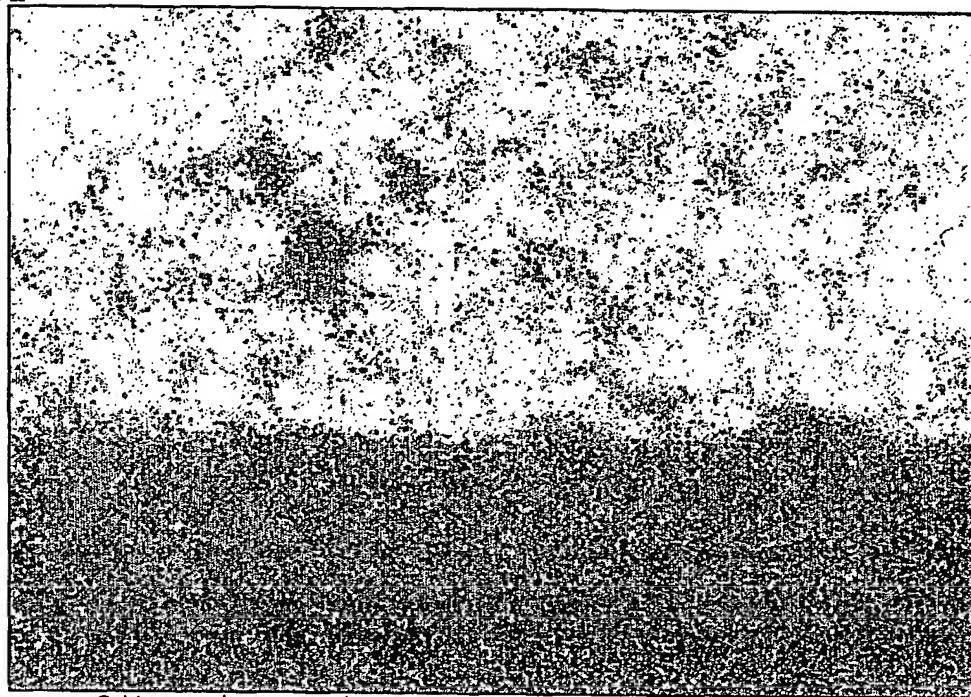
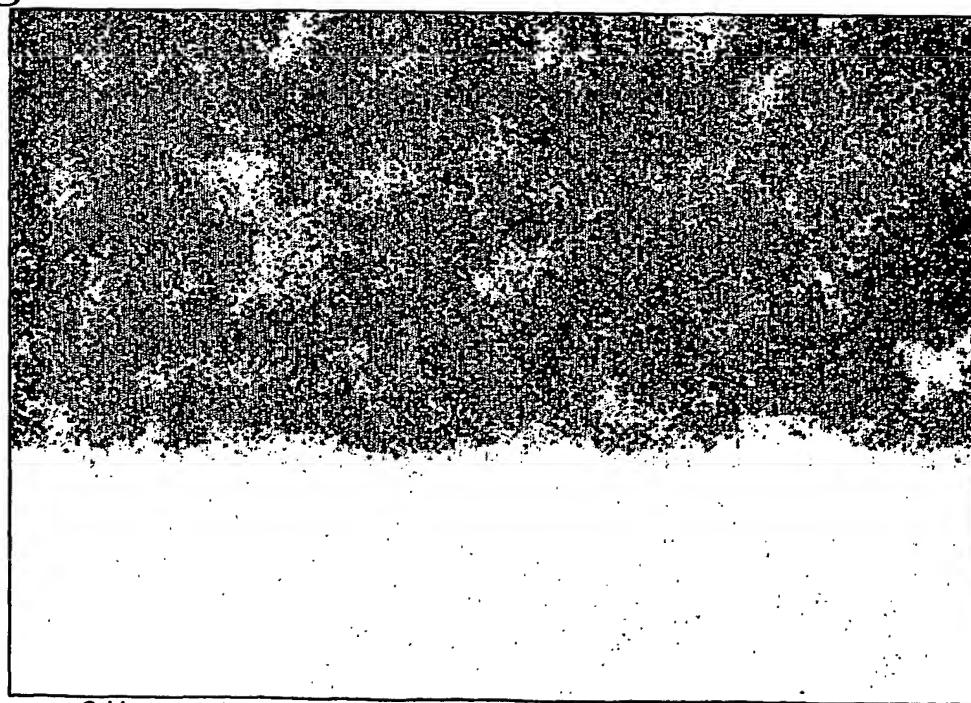
CK 10um  
1500x kV:20 Tilt:0

図13B

CK 10um  
1500x kV:20 Tilt:0

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/06343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/04, 9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/04, 9/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-74668 A (Rohm Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; all drawings & DE 19738149 A & US 5926363 A1 & US 6040229 A1	1-15
A	JP 50-36951 A (Sprague Electric Co.), 07 April, 1975 (07.04.75), Full text; all drawings & DE 2432163 A & FR 2236260 A & US 3889357 A & CA 0999350 A & GB 1459647 A & IT 1015722 B & US 4090231 A	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 August, 2003 (15.08.03)Date of mailing of the international search report  
02 September, 2003 (02.09.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01G 9/04, 9/052

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01G 9/04, 9/052

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-74668 A (ローム株式会社) 1998.03. 17, 全文全図 & DE 19738149 A & US 5 926363 A1 & US 6040229 A1	1-15
A	JP 50-36951 A (スプラギュー・エレクトリック・カンパニー) 1975.04.07, 全文全図 & DE 2432 163 A & FR 2236260 A & US 3889 357 A & CA 0999350 A & GB 1459 647 A & IT 1015722 B & US 4090 231 A	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.08.03

国際調査報告の発送日 02.09.03

国際調査機関の名称及び先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 大澤 孝次



5R 7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**